

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 11-111712

(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 4 月 23 日

(54) 【発明の名称】 低誘電率絶縁膜とその形成方法及びこの膜を用いた半導体装置

(51) 【国際特許分類第 6 版】 H01L 21/316

【FI】 H01L 21/316 P

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 12

【出願形態】 OL

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 9-268547

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 10 月 1 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000005223

【氏名又は名称】 富士通株式会社

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号

(72) 【発明者】

【氏名】 山口 城

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 福山 俊一

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-111712

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) April 23 days

(54) [Title of Invention] LOW DIELECTRIC CONSTANT INSULATING FILM AND FORMATION METHOD AND THIS MEMBRANE WERE USED SEMICONDUCTOR DEVICE

(51) [International Patent Classification 6th Edition] H01L 21/316

[FI] H01L 21/316 P

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 12

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9-268547

(22) [Application Date] 1997 (1997) October 1 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000005223

[Name] FUJITSU LTD. (DB 69-053-5281)

[Address] Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku Kamikodanaka 4-1-1

(72) [Inventor]

[Name] Yamaguchi castle

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku Kamikodanaka 4-1-1 Fujitsu Ltd. (DB 69-053-5281)

(72) [Inventor]

[Name] Fukuyama Sunichi

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku Kamikodanaka 4-1-1

1 番 1 号 富士通株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 中田 義弘

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目  
1 番 1 号 富士通株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 片山 倫子

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目  
1 番 1 号 富士通株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 高速の半導体デバイスの実現に有利な低誘電率絶縁膜を提供する。

【解決手段】 基板上に前駆物質のシラン化合物から化学気相成長法によりトリフルオロメチルカルボシランの膜を形成し、次いでこの膜を酸素雰囲気中で熱処理して絶縁膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に前駆物質のシラン化合物から化学気相成長法によりトリフルオロメチルカルボシランの膜を形成し、次いでこの膜を酸素雰囲気中で熱処理して絶縁膜を形成することを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項 2】 前記シラン化合物が下式

【化 1】



(この式の R は水素又は炭素原子数 1～6 の炭化水素基であるが、R のうちの少なくとも一つは炭化水素基であり、m は 1 又は 2 の整数である) で表される有機シラン化合物である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記トリフルオロメチルカルボシランが

a-ku Kamikodanaka 4-1-1 Fujitsu Ltd. (DB 69-053-5281)

(72) [Inventor]

[Name] Nakata Yoshihiro

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku Kamikodanaka 4-1-1 Fujitsu Ltd. (DB 69-053-5281)

(72) [Inventor]

[Name] Katayama Rinko

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Kawasaki City Nakahara-ku Kamikodanaka 4-1-1 Fujitsu Ltd. (DB 69-053-5281)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] Beneficial low dielectric constant insulating film is offered to actualization of semiconductor device of high speed.

[Means of Solution] Membrane of trifluoromethyl carbo silane is formed on substrate from silane compound of the precursor with chemical vapor deposition method, this membrane thermal processing is done next in oxygen atmosphere and insulating film is formed.

[Claim(s)]

[Claim 1] Membrane of trifluoromethyl carbo silane is formed on substrate from silane compound of the precursor with chemical vapor deposition method, this membrane thermal processing is done next in oxygen atmosphere and insulating film formation method which designates that insulating film is formed as feature.

[Claim 2] Aforementioned silane compound formula below

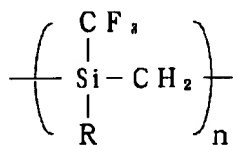
[Chemical Formula 1]

It is a organosilane compound which is displayed with (R of this system is hydrogen or number of carbon atoms 1 to 6 hydrocarbon group, but at least one among R is hydrocarbon group, m is integer of 1 or 2.), method which is stated in Claim 1.

[Claim 3] Aforementioned trifluoromethyl carbo silane formul

下式

【化 2】



(この式のRは水素又は炭素原子数1～6の炭化水素基であり、nは正の整数である)で表される、請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記化学気相成長法がプラズマ化学気相成長法である、請求項1から3までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】 前記トリフルオロメチルカルボシラン膜の形成時に前記基板の温度を100℃以下とする、請求項1から4までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】 前記熱処理を300℃以上の温度で行う、請求項1から5までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】 基板上に前駆物質のシラン化合物から化学気相成長法により形成したトリフルオロメチルカルボシランの膜を酸素雰囲気中で熱処理して得られた皮膜からなることを特徴とする絶縁膜。

【請求項8】 前記シラン化合物が下式

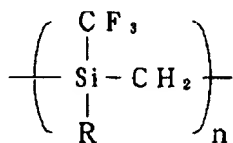
【化 3】



(この式のRは水素又は炭素原子数1～6の炭化水素基であるが、Rのうちの少なくとも一つは炭化水素基であり、mは1又は2の整数である)で表される有機シラン化合物である、請求項7記載の絶縁膜。

【請求項9】 前記トリフルオロメチルカルボシランが下式

【化 4】



a below

[Chemical Formula 2]

Method which is displayed with (R of this system is hydrogen or number of carbon atoms 1 to 6 hydrocarbon group, n is the positive integer. ), states in Claim 1.

[Claim 4] Aforementioned chemical vapor deposition method is plasma chemical vapor deposition method, method which is stated in the any one to Claim 1 to 3.

[Claim 5] Method which designates temperature of aforementioned substrate as the 100 °C or below when forming aforementioned trifluoromethyl carbo silane film, states in any one to Claim 1 to 4.

[Claim 6] Method which does aforementioned thermal processing with temperature of the 300 °C or higher, states in any one to Claim 1 to 5.

[Claim 7] On substrate thermal processing doing membrane of trifluoromethyl carbo silane which was formed from silane compound of precursor with chemical vapor deposition method in oxygen atmosphere, insulating film which designates that it consists of film which it acquires as feature.

[Claim 8] Aforementioned silane compound formula below

[Chemical Formula 3]

It is a organosilane compound which is displayed with (R of this system is hydrogen or number of carbon atoms 1 to 6 hydrocarbon group, but at least one among R is hydrocarbon group, m is integer of 1 or 2. ), insulating film which is stated in Claim 7.

[Claim 9] Aforementioned trifluoromethyl carbo silane formula below

[Chemical Formula 4]

(この式のRは水素又は炭素原子数1～6の炭化水素基であり、nは正の整数である)で表される、請求項7記載の絶縁膜。

【請求項10】 配線層と絶縁層とを積層して形成した多層配線構造を含む半導体装置であって、絶縁層が前駆物質のシラン化合物から化学気相成長法により形成したトリフルオロメチルカルボシランの膜を酸素雰囲気中で熱処理して得られた皮膜からなることを特徴とする半導体装置。

【請求項11】 前記シラン化合物が下式

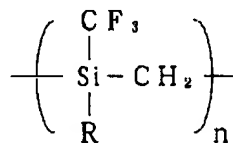
【化5】



(この式のRは水素又は炭素原子数1～6の炭化水素基であるが、Rのうちの少なくとも一つは炭化水素基であり、mは1又は2の整数である)で表される有機シラン化合物である、請求項10記載の半導体装置。

【請求項12】 前記トリフルオロメチルカルボシランが下式

【化6】



(この式のRは水素又は炭素原子数1～6の炭化水素基であり、nは正の整数である)で表される、請求項10記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低誘電率の絶縁膜材料に関する。より詳しく言えば、本発明は、半導体集積回路の多層配線において使用する低誘電率絶縁膜とその形成方法、及びその低誘電率絶縁膜を用いた半導体装置に関する。

Insulating film which is displayed with (R of this system is hydrogen or number of carbon atoms 1 to 6 hydrocarbon group, n is the positive integer. ), states in Claim 7.

[Claim 10] Laminating with metallization layer and insulating layer, being a semiconductor device which includes the multilayer metallization structure which it formed, insulating layer thermal processing doing film of the trifluoromethyl carbo silane which it formed from silane compound of precursor with chemical vapor deposition method in the oxygen atmosphere, semiconductor device which designates that it consists of film which it acquires as feature.

[Claim 11] Aforementioned silane compound formula below

[Chemical Formula 5]

It is a organosilane compound which is displayed with (R of this system is hydrogen or number of carbon atoms 1 to 6 hydrocarbon group, but at least one among R is hydrocarbon group, m is integer of 1 or 2. ), semiconductor device which is stated in Claim 10.

[Claim 12] Aforementioned trifluoromethyl carbo silane formula below

[Chemical Formula 6]

Semiconductor device which is displayed with (R of this system is hydrogen or number of carbon atoms 1 to 6 hydrocarbon group, n is the positive integer. ), states in Claim 10.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards insulating film material of low dielectric constant. Speaking in detail, this invention low dielectric constant insulating film and formation method which are used in multilayer metallization of semiconductor integrated circuit, regards semiconductor device which uses and its low dielectric constant insulating film

[0002]

【従来の技術】半導体装置の絶縁層に用いられる絶縁材料としては、従来から化学気相成長（CVD）法による作られる材料が使用されてきた。CVD系材料で最も低誘電率の $\text{SiO}_2$ 材料で、その誘電率は約4.0であった。これより更に低誘電率のCVD膜として、近年 $\text{SiOF}$ 系材料が広く検討されており、その誘電率は3.0～3.5である。一方、こうした無機系材料より比較的低誘電率の材料として有機系高分子材料が知られている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】近年、低誘電率絶縁膜を用いた高速デバイスが検討されている。デバイスの高速化を実現するためには、配線抵抗の低下や、多層配線構造の層間絶縁膜の低誘電率化等により、配線遅延を少なくする必要がある。

【0004】層間絶縁膜の低誘電率化により高速デバイスを実現しようとする場合、上述のようにCVD系材料で最も誘電率の低い $\text{SiO}_2$ で誘電率は約4.0であり、それより低誘電率のCVD材料の $\text{SiOF}$ で3.0～3.5であるが、この材料には吸湿により次第に誘電率が上昇してしまうという問題がある。それに対し、比較的誘電率が低いとされている有機系高分子材料は、半導体装置の製造工程でレジスト剥離などに利用される $\text{O}_2$ プラズマ処理に対する耐性が低いという問題がある。

【0005】本発明の目的は、低誘電率を実現可能で、且つ、半導体製造工程に用いられる熱処理工程で酸化、分解を生じず、酵素プラズマ処理により酸化を受けることがなく、しかも吸湿による誘電率の上昇を生じない絶縁膜とその形成方法を提供することにある。この方法により形成した低誘電率の絶縁膜を含む半導体装置を提供することも、本発明の目的である。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明の絶縁膜形成方法は、基板上に前駆物質のシラン化合物から化学気相成長法によりトリフルオロメチルカルボシランの膜を形成し、次いでこの膜を酸素雰囲気中で熱処理して絶縁膜を形成することを特徴とする。

[0002]

[Prior Art] Material which from depends on chemical vapor deposition (CVD) method until recently as insulating material which is used for insulating layer of semiconductor device, is made was used. Most with  $\text{SiO}_2$  material of low dielectric constant, dielectric constant was approximately 4.0 with CVD system material. Furthermore as CVD film of low dielectric constant from this, recently  $\text{SiOF}$ -based material is widely examined, dielectric constant is 3.0 to 3.5. On one hand, organic type polymeric material is known as material of low dielectric constant relatively from such inorganic material.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] Recently, high speed device which uses low dielectric constant insulating film is examined. In order to actualize acceleration of device, it is necessary to decrease wire delay with decrease of metallization resistance and permittivity reduction etc of the interlayer insulating film of multilayer metallization structure.

[0004] When it tries to actualize high speed device with permittivity reduction of interlayer insulating film, the above-mentioned way dielectric constant is approximately 4.0 with  $\text{SiO}_2$  where dielectric constant is lowest with CVD system material, from that is 3.0 to 3.5 with the  $\text{SiOF}$  of CVD material of low dielectric constant, but dielectric constant rises gradually in this material, there is a problem that with absorbed moisture. Vis-a-vis that, organic type polymeric material which is assumed that dielectric constant is low relatively, is a problem that resistance for  $\text{O}_2$  plasma treatment which with the production step of semiconductor device is utilized in resist release etc is low.

[0005] As for object of this invention, low dielectric constant with realizable, there are not times which do not cause oxidation and disassembly with thermal processing step which is used for and semiconductor manufacture step, they receive oxidation with the enzyme plasma treatment, furthermore it is to offer insulating film and formation method which do not cause rise of dielectric constant with absorbed moisture. Also fact that semiconductor device which includes insulating film of low dielectric constant which was formed with this method is offered, is object of the this invention.

[0006]

[Means to Solve the Problems] Insulating film formation method of this invention forms membrane of trifluoromethyl carbosilane on substrate from the silane compound of precursor with chemical vapor deposition method, thermal processing does this membrane next in oxygen atmosphere and designates that

【0007】本発明の絶縁膜は、基板上に前駆物質のシラン化合物から化学気相成長法により形成したトリフルオロメチルカルボシランの膜を酸素雰囲気中で熱処理して得られた皮膜からなることを特徴とする。

【0008】本発明の半導体装置は、配線層と絶縁層とを積層して形成した多層配線構造を含む半導体装置であって、絶縁層が前駆物質のシラン化合物から化学気相成長法により形成したトリフルオロメチルカルボシランの膜を酸素雰囲気中で熱処理して得られた皮膜からなることを特徴とする。

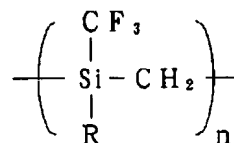
【0009】

【発明の実施の形態】本発明においては、基板上に絶縁膜を形成するが、この基板は半導体装置の配線層を形成する前のものでもよく、あるいは少なくとも一つの配線層が形成されているものでもよい。

【0010】本発明における前駆物質のシラン化合物は、化学気相成長（CVD）法により下式

【0011】

【化7】



【0012】（この式のRは水素又は炭素原子数1～6の炭化水素基であり、nは正の整数である）で表されるトリフルオロメチルカルボシランを形成できるものである。シラン化合物は、一般的に言えば下式

【0013】

【化8】



【0014】（この式のRは水素又は炭素原子数1～6の炭化水素基であるが、Rのうちの少なくとも一つは炭化水素基であり、mは1又は2の整数である）で表され

insulating film is formed as feature.

[0007] Insulating film of this invention, on substrate thermal processing doing membrane of the trifluoromethyl carbo silane which was formed from silane compound of precursor with chemical vapor deposition method in the oxygen atmosphere, designates that it consists of film which it acquires as feature.

[0008] Semiconductor device of this invention, laminating with metallization layer and insulating layer, being a semiconductor device which includes multilayer metallization structure which is formed, insulating layer thermal processing doing film of trifluoromethyl carbo silane which is formed from silane compound of the precursor with chemical vapor deposition method in oxygen atmosphere, designates that it consists of the film which it acquires as feature.

[0009]

[Embodiment of Invention] Regarding to this invention, it forms insulating film on substrate, but this substrate before forming metallization layer of semiconductor device, is good even with the thing, or is possible to be something where metallization layer of at least one is formed.

[0010] As for silane compound of precursor in this invention, in chemical vapor deposition (CVD) method the depending formula below

[0011]

[Chemical Formula 7]

[0012] It is something which can form trifluoromethyl carbo silane which is displayed with the (R of this system is hydrogen or number of carbon atoms 1 to 6 hydrocarbon group, n is the positive integer. ). If you say silane compound, generally, formula below

[0013]

[Chemical Formula 8]

[0014] It is a organosilane compound which is displayed with (R of this system is hydrogen or number of carbon atoms 1 to 6 hydrocarbon group, but at least one among R is hydrocarbon

る有機シラン化合物である。Rの炭化水素基は、好ましくはアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

【0015】前駆物質のシラン化合物からトリフルオロメチルカルボシラン膜を形成するためのCVD法は、好ましくはプラズマCVD法である。トリフルオロメチルカルボシランの基板への堆積条件に特に制限はないが、堆積したカルボシランの再気化によるとも考えられる基板への堆積速度の低下を予防するため、基板温度を100℃以下とするのが有利である。

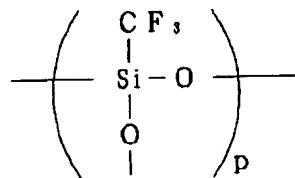
【0016】形成したトリフルオロメチルカルボシラン膜は、次いで酸素雰囲気中での熱処理により最終的な絶縁膜に変えられる。熱処理を行う酸素雰囲気は、水分を含まないことが重要であり、水分を含んだ酸素雰囲気では熱処理して得られた絶縁膜は特性が劣る。酸素雰囲気としては、完全に酸素置換した雰囲気はもちろん、乾燥させて湿分を取り除いた空気なども利用することができる。

【0017】酸素雰囲気での熱処理は、300℃以上の温度で行うことができる。熱処理温度が400℃に満たない場合には、形成した絶縁膜の厚みがその後の工程での加熱により減少することがあるので、400℃以上で熱処理するのが好ましい。熱処理は、一般に30分程度行えば十分である。

【0018】熱処理により得られた絶縁膜を構成している物質の化学構造は、はっきりとは分かっていないが、X線光電子分光法(XPS)とフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)により、C-F結合、Si-O結合の存在が確認されていることから、例えば下式

【0019】

【化9】



【0020】のような構造が考えられる(式中のpは正の整数)。

【0021】このようなSi(O)CF<sub>3</sub>結合を有する本発明の絶縁膜は、2.5~2.6程度の低い誘電率を

group, m is integer of 1 or 2. ). hydrocarbon group of R is preferably alkyl group, is more preferably methyl group.

[0015] CVD method in order to form trifluoromethyl carbo silane film from silane compound of precursor is the preferably plasma CVD method. There is not especially restriction in deposition condition to substrate of the trifluoromethyl carbo silane. In order decrease of deposition rate to substrate which is due to there-evaporation of carbo silane which it accumulates and also is thought the prevention to do, it is profitable to designate substrate temperature as 100 °C or below.

[0016] Trifluoromethyl carbo silane film which it formed next is changed in oxygen atmosphere into final insulating film by heat treatment. oxygen atmosphere which does heat treatment, it is important, not to include the moisture, heat treatment doing with oxygen atmosphere which includes moisture, as for the insulating film which it acquires characteristic is inferior. As oxygen atmosphere, completely atmosphere which oxygen replacement is done of course, drying, can utilize also air etc which removes moisture.

[0017] To do with temperature of 300 °C or higher it is possible heat treatment with the oxygen atmosphere. When heat treatment temperature is not full in 400 °C, because thickness of the insulating film which was formed after that with step are times when it decreases with heating, heat treatment it is desirable with 400 °C or higher to do. heat treatment, if 30 min extent it does generally, is fully.

[0018] Chemical structure of substance which forms insulating film which is acquired with the heat treatment does not understand clearly. By X-ray photoelectric spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), from fact that existence of C-F bond and Si-O bond is verified, for example formula below

[0019]

[Chemical Formula 9]

[0020] You can think structure a way, (As for p in Formula positive integer).

[0021] Insulating film of this invention which possesses this kind of Si(O)CF<sub>3</sub> connections shows dielectric constant where 2.5

示す。この絶縁膜は、パーフルオロ基 ( $\text{CF}_3$ ) を有するため、半導体製造工程で使用される酸素プラズマ処理に耐え得る材料であり、製造工程を通して低誘電率を保持する。また、この低誘電率絶縁膜は半導体製造工程において熱分解及び酸化を受けない。更に、吸湿性が低く、誘電率の経時変化を生じにくいために、初期の低誘電率を維持できる。従って、本発明の低誘電率膜を絶縁膜として含む半導体装置は、配線遅延の少ない高速デバイスを実現できる。

## 【0022】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明するが、言うまでもなく本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0023】〔実施例1〕平行平板型プラズマCVD装置を用い、下記の条件でシリコン平板上に約0.5  $\mu\text{m}$  厚の薄膜を形成した。

## 【0024】

印加電力      13.56 MHz / 300 W  
 圧力            1.0 Torr (133 Pa)  
 基板温度       100 °C  
 電極間距離    250 ミル (6.35 mm)  
 シランガス      $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$   
 ガス流量       50 sccm

【0025】前駆物質のトリメチルトリフルオロメチルシランはヘリウムで圧送し、流量をマスフローコントローラーで制御した。得られたトリフルオロメチルカルボシラン膜のXPSデータとFT-IRデータをそれぞれ図1と図2に示す。

【0026】次に、酸素置換したチャンバー内でカルボシランの熱処理を、400 °C、30分の条件で行った。こうして得られた絶縁膜のXPSデータとFT-IRデータをそれぞれ図3と図4に示す。

【0027】〔実施例2〕トリフルオロメチルカルボシラン膜を堆積させる基板としてリンをドーブしたシリコン基板を用いたことを除いて、実施例1と同様に絶縁膜

to 2.6 extent is low. This insulating film, in order to possess perfluoro group ( $\text{CF}_3$ ), is material which it can withstand oxygen that can be used plasma treatment with semiconductor manufacture step, low dielectric constant is kept through the production step. In addition, this low dielectric constant insulating film does not receive thermal decomposition or oxidation in the semiconductor manufacture step. Furthermore, moisture absorption is low, to cause change over time of dielectric constant indamaging, can maintain low dielectric constant of initial stage difficult. Therefore, low dielectric constant membrane of this invention semiconductor device which it includes as the insulating film can actualize high speed device where wire delay is little.

## [0022]

[Working Example(s)] Next, this invention furthermore is explained with Working Example, but until you say, this invention is not something which is limited in these Working Example without.

[0023] [Working Example 1] Making use of parallel flat plate type plasma CVD equipment, with below-mentioned condition thin film of approximately 0.5  $\mu\text{m}$  thick was formed on silicon flat plate.

## [0024]

Applied power      13.56 MHz / 300 W  
 Pressure            1.0 Torr (133 Pa)  
 Substrate temperature    100 °C  
 Electrode spacing    250 mill (6.35 mm)  
 Silane gas           $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$   
 Gas flow            50 sccm

[0025] Pneumatic transport it did trimethyl trifluoromethyl silane of precursor with helium, controlled the flow with mass flow controller. XPS data and FT-IR data of trifluoromethyl carbosilane film which is acquired are shown in respective Figure 1 and Figure 2.

[0026] Next, inside chamber which oxygen replacement is done thermal processing of carbosilane, was done with condition of 400 °C and 30 min. In this way, XPS data and FT-IR data of insulating film which is acquired are shown in respective Figure 3 and Figure 4.

[0027] [Working Example 2] Insulating film was formed in same way as Working Example 1 excluding fact that silicon substrate which phosphorus dope is done is used as



を形成した。続いて、絶縁膜の上にAuを蒸着して上部電極を形成した。この試料を用いたブローバによる容量測定から絶縁膜の誘電率 $\epsilon$ を算出した結果、 $\epsilon = 2.52$ （周波数1MHz）であることが確認できた。

【0028】【実施例3】配線厚0.8 $\mu$ m、最小配線幅0.5 $\mu$ mのアルミニウム配線を施したシリコン基板上に、実施例1と同様に絶縁膜を形成した。この絶縁膜に対し、500 $^{\circ}$ Cの熱処理を10分間施し、続いて酸素プラズマ処理を行ったところ、膜厚の減少もクラックの発生もみられなかった。

【0029】形成した絶縁膜を大気中に2週間放置し、その間に絶縁膜の誘電率を測定した結果、図5に示したように全く誘電率の変化がみられなかった。昇温脱離ガス分析による吸着水の測定でも、400 $^{\circ}$ Cまでの加熱で吸着水の脱離は認められず、CVDで形成したSiN<sub>i</sub>膜と同等の吸着水であることが確認された。

【0030】【実施例4】平行平板型プラズマCVD装置を用い、リンをドーパしたシリコン基板上に下記の条件で約0.5 $\mu$ m厚の薄膜を形成した。

#### 【0031】

印加電力 13.56MHz/300W

圧力 1.0 Torr (133 Pa)

基板温度 50 $^{\circ}$ C

電極間距離 250ミル (6.35mm)

シランガス (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCF<sub>3</sub>

ガス流量 30 sccm

【0032】前駆物質のトリメチルトリフルオロメチルシランはヘリウムで圧送し、流量をマスフローコントローラーで制御した。

【0033】次に、酸素置換したチャンバー内でカルボシランの熱処理を、300 $^{\circ}$ C、30分の条件で行って、絶縁膜を形成した。

【0034】続いて、この絶縁膜の上にAuを蒸着して上部電極を形成した。この試料を用いたブローバによる

substrate which accumulates trifluoromethyl carbo silane membrane. Consequently, vapor deposition doing Au on insulating film, it formed the upper electrode. It could verify result of calculating dielectric constant of insulating film from the capacity measurement due to probe which uses this sample, that it is a  $\epsilon = 2.52$  (frequency 1 MHz).

[0028] [Working Example 3] Metallization thick 0.8  $\mu$ m, on silicon substrate which administers aluminum metallization of the minimum metallization width 0.5  $\mu$ m, insulating film was formed in same way as Working Example 1. Vis-a-vis this insulating film, thermal processing of 500  $^{\circ}$ C 10 min was administered, continuously when oxygen plasma treatment was done, decrease of the film thickness or occurrence of crack were not seen.

[0029] 2 weeks it left insulating film which it formed in atmosphere, as for the result at that time of measuring dielectric constant of insulating film, as shown in the Figure 5, it could not see change of dielectric constant completely. Even with measurement of adsorbed water with temperature rise liberation gas analysis, liberation of the adsorbed water was not recognized with heating to 400  $^{\circ}$ C, it was verified that it is a adsorbed water which is equal to SiN<sub>i</sub> film which was formed with the CVD.

[0030] [Working Example 4] Making use of parallel flat plate type plasma CVD equipment, on silicon substrate which phosphorus doped is done thin film of approximately 0.5  $\mu$ m thick was formed with the below-mentioned condition.

#### [0031]

Applied power 13.56 MHz / 300W

Pressure 1.0 Torr (133 Pa)

Substrate temperature 50  $^{\circ}$ C

Electrode spacing 250 mill (6.35 mm)

Silane gas (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCF<sub>3</sub>

Gas flow 30 sccm

[0032] Pneumatic transport it did trimethyl trifluoromethyl silane of precursor with helium, controlled the flow with mass flow controller.

[0033] Next, inside chamber which oxygen replacement is done doing thermal processing of the carbo silane, with condition of 300  $^{\circ}$ C and 30 min, it formed insulating film

[0034] Consequently, vapor deposition doing Au on this insulating film, it formed the upper electrode. It could verify result of

容量測定から絶縁膜の誘電率 $\epsilon$ を算出した結果、 $\epsilon = 2.55$  (周波数 1 MHz) であることが確認できた。

【0035】〔実施例5〕配線厚 0.8  $\mu\text{m}$ 、最小配線幅 0.5  $\mu\text{m}$  のアルミニウム配線を施したシリコン基板上に、実施例 4 と同じ絶縁膜を形成した。この絶縁膜に対し、500°C の熱処理を行い、続いて酸素プラズマ処理を行ったところ、膜厚の減少もクラックの発生もみられなかった。

【0036】更に、大気中に 2 週間放置し、その間に絶縁膜の誘電率を測定した結果、図 5 に示したように全く誘電率の変化がみられなかった。昇温脱離ガス分析による吸着水の測定でも、400°C までの加熱で吸着水の脱離は認められなかった。

【0037】〔比較例〕平行平板型プラズマ CVD 装置を用い、リンをドーブしたシリコン基板上に以下の条件で約 0.5  $\mu\text{m}$  厚の SiOF 薄膜を形成した。

【0038】

印加電力	13.56 MHz / 300 W
圧力	1.0 Torr (133 Pa)
基板温度	350°C
電極間距離	250 ミル (6.35 mm)
原料ガス	SiH <sub>4</sub> (100 sccm)
	CF <sub>4</sub> (50 sccm)
	O <sub>2</sub> (100 sccm)

【0039】得られた薄膜上に Au を蒸着して上部電極を形成した試料について、プローバによる容量測定から絶縁膜の誘電率 $\epsilon$ を算出した結果、 $\epsilon = 3.33$  (周波数 1 MHz) であった。

【0040】次に、配線厚 0.8  $\mu\text{m}$ 、最小配線幅 0.5  $\mu\text{m}$  のアルミニウム配線を施した基板上に上記と同じ絶縁膜を形成し、500°C の熱処理と、続いて酸素プラズマ処理を行ったところ、膜厚の減少とクラックの発生は認められなかった。しかし、大気中に 2 週間放置し、その間に誘電率を測定した結果、図 5 に示したように誘電率は初期の値の 3.33 から 4.20 まで上昇した。また、昇温脱離ガス分析では、実施例 3 及び 5 と比べて吸着水量が約一桁増えていることが確認された。

calculating dielectric constant of insulating film from the capacity measurement due to probe which uses this sample, that it is a  $\epsilon = 2.55$  (frequency 1 MHz).

[0035] [Working Example 5] Metallization thick 0.8  $\mu\text{m}$ , on silicon substrate which administers aluminum metallization of the minimum metallization width 0.5  $\mu\text{m}$ , same insulating film as Working Example 4 was formed. Vis-a-vis this insulating film, thermal processing of 500 °C was done, continuously when oxygen plasma treatment was done, decrease of film thickness or occurrence of the crack were not seen.

[0036] Furthermore, 2 weeks it left in atmosphere, as for result at that time of measuring dielectric constant of insulating film, as shown in Figure 5, it could not see change of dielectric constant completely. Even with measurement of adsorbed water with temperature rise liberation gas analysis, liberation of the adsorbed water was not recognized with heating to 400 °C.

[0037] [Comparative Example] Making use of parallel flat plate type plasma CVD equipment, on silicon substrate which phosphorus doped is done SiOF thin film of approximately 0.5  $\mu\text{m}$  thick was formed with condition below.

[0038]

[0039] Vapor deposition doing Au on thin film which it acquires result of calculating dielectric constant of insulating film from capacity measurement due to probe concerning sample which formed upper electrode, was  $\epsilon = 3.33$  (frequency 1 MHz).

[0040] Next, metallization thick 0.8  $\mu\text{m}$ , same insulating film as description above was formed on substrate which administers aluminum metallization of minimum metallization width 0.5  $\mu\text{m}$ , the thermal processing of 500 °C and, continuously when oxygen plasma treatment was done, decrease of film thickness and occurrence of crack were not recognized. But, 2 weeks it left in atmosphere, as for result at that time of measuring dielectric constant, as shown in Figure 5, as for dielectric constant it rose from 3.33 of value of initial stage to 4.20. In addition, with temperature rise liberation gas analysis, amount of adsorbed water approximately one magnitude increasing was verified in comparison with Working

【0041】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明によれば低誘電率を有する絶縁膜の利用が可能となる。従って、高速デバイスを実現するとともに信頼性の高い半導体集積回路及び回路基板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のトリフルオロメチルカルボシラン膜のXPSデータを示すグラフである。

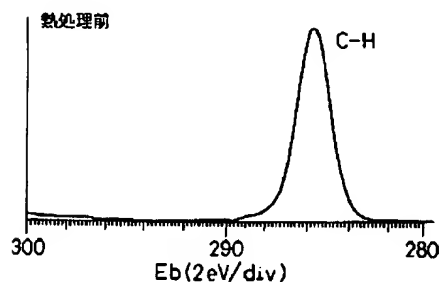
【図2】実施例1のトリフルオロメチルカルボシラン膜のFT-IRデータを示すグラフである。

【図3】実施例1の絶縁膜のXPSデータを示すグラフである。

【図4】実施例1の絶縁膜のFT-IRデータを示すグラフである。

【図5】絶縁膜の誘電率の経時変化を示すグラフである。

【図1】



Example 3 and 5.

[0041]

[Effects of the Invention] As been clear from above, according to this invention utilization of the insulating film which possesses low dielectric constant becomes possible. Therefore, as high speed device is actualized, semiconductor integrated circuit where reliability is high and  $\epsilon$  circuit board can be offered.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a graph which shows XPS data of trifluoromethyl carbo silane film of Working Example 1.

[Figure 2] It is a graph which shows FT - IR data of trifluoromethyl carbo silane film of Working Example 1.

[Figure 3] It is a graph which shows XPS data of insulating film of Working Example 1.

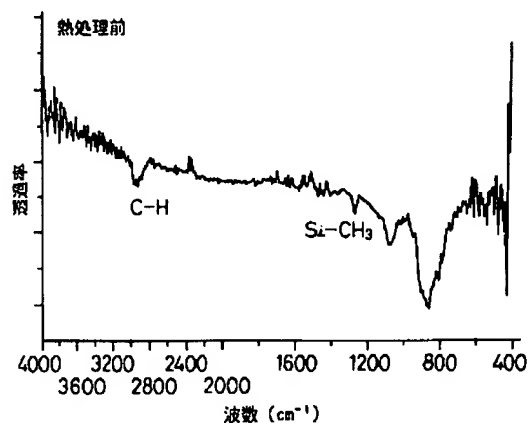
[Figure 4] It is a graph which shows FT - IR data of insulating film of Working Example 1.

[Figure 5] It is a graph which shows change over time of dielectric constant of insulating film

[Figure 1]

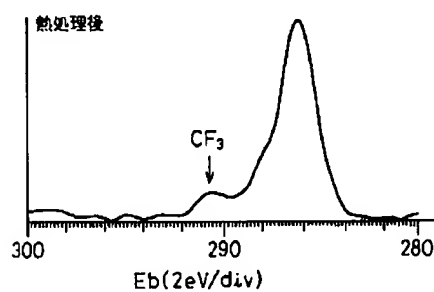
【図 2】

[Figure 2]



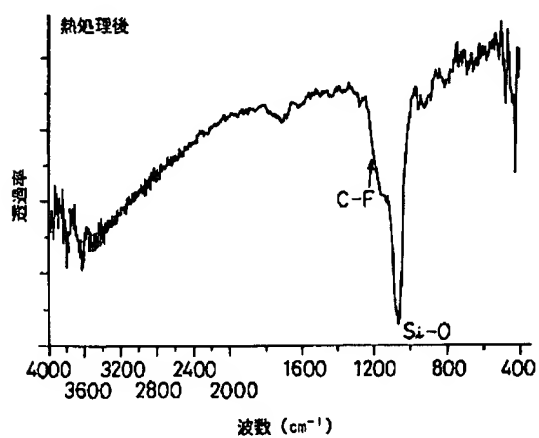
【図 3】

[Figure 3]



【図 4】

[Figure 4]



【図 5】

[Figure 5]

